

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **63-214680**(43)Date of publication of application : **07.09.1988**

(51)Int.Cl.

G01T 1/04
G09D 7/12(21)Application number : **62-047600**(71)Applicant : **TOMOEGAWA PAPER CO LTD**(22)Date of filing : **04.03.1987**(72)Inventor : **KAWAMURA FUMIO
AZUMA TAKAO****(54) RADIATION DETECTING COMPOSITION AND SHEET FOR MEASURING RADIATION DOSE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To generate the color changes corresponding to radiation projection doses and to facilitate measurement by incorporating an activator which generates free groups by radiation projection and electron donative org. compd. which shows visible color changes by the effect of such free groups.

CONSTITUTION: A radiation detecting compsn. is obtd. by incorporating the activator which generates the free groups by the radiation projection and the electron donative org. compd. which shows the visible color changes by the effect of the free groups therein. The activator to be used for such compsn. is preferably a compd. contg. a halogen element and the representative specific examples thereof include, for example, the compd. expressed by the general formula $R-C-X_3$ (where R denotes allyl, alkyl, aralkyl, aroyl, alkenyl group, halogen, hydrogen and X denotes halogen). Such radiation detecting compsn. is dissolved together with a suitable high-polymer binder having film formability in a solvent and the soln. is coated on a base, by which the sheet for measuring radiation dose is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-214680

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月7日

G 01 T 1/04

C 09 D 7/12

P S L

8406-2G

6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 放射線検知組成物および放射線線量測定用シート

⑯ 特 願 昭62-47600

⑰ 出 願 昭62(1987)3月4日

⑱ 発 明 者 河 村 史 生 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内
 ⑲ 発 明 者 東 孝 雄 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内
 ⑳ 出 願 人 株式会社 巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

日 月 年

1. 発明の名称

放射線検知組成物および放射線線量測定用シート

2. 特許請求の範囲

1) 放射線照射により遊離基を発生する活性剤およびこの遊離基の作用により可視的な色変化を示す電子供与性有機化合物を含むことを特徴とする放射線検知組成物。

2) 支持体上に放射線照射により遊離基を発生する活性剤およびこの遊離基の作用により可視的な色変化を示す電子供与性有機化合物を含む層を設けることを特徴とする放射線線量測定用シート。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は電子線、 γ 線などの放射線の被照射線量を検知する放射線検知組成物およびそれを用いた放射線線量測定用シートに関するものである。

<従来の技術>

近年、電子線、 γ 線などの高エネルギー放射線を用いる処理プロセスが産業の幅広い分野で用いられている。これらの例としては医療器具の殺菌、食品の滅菌、鳥卵菌などの発芽防止、電線の架橋、発泡ポリオレフィンの製造、熱収縮チューブの製造などがある。さらに最近では放射線の高いエネルギーによってポリマーを硬化する等の技術が印刷インキ、塗料、エレクトロニクス、接着剤などの化学工業分野で開発、実用化されている。

このような放射線処理において、照射線量は最も重要な因子であり、線量を測定する装置(以下線量計と略する)として、従来様々な技術が公知である。例えば放射線の透過や吸収を利用するフィルム線量計があり、具体的には $\lambda = 510\text{nm}$ および 600nm の光の透過率変化を利用するラジオクロミックフィルム $\lambda = 280\text{nm}$ の吸光度で測定するCTA(三酢酸セルロース)フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルムなどの線量計がある。ま

特開昭63-214680(2)

た、放射線照射による色素の色調変化を利用するラベル型の線量計も用いられている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、従来の線量計では、例えばフィルム線量計の場合、線量の算出に分光光度計を使用するため、測定迅速性と簡便性に問題点がある。一方、ラベル型線量計ではその色調変化を肉眼で観察できるため測定時間が短く、しかも特別な付属装置を必要としないという利点はあるが、例えば濃緑から黄緑、橙を経て赤に変化するというような1つの有色から別の種類の有色への色調変化を利用するため照射線量に応じた色変化を肉眼で識別することが必ずしも容易ではなく、特に10メガラド以下の照射線量を定量化することは困難であった。

<問題点を解決するための手段>

本発明は前記の従来の放射線線量計の欠点を改良して、必要な特性を満足する新規な放射線検知材料を提供するものである。

本発明者は電子線、 γ 線などの放射線照射によ

り発生する活性種の反応性に着目し、この活性種と各種化合物との反応性を種々検討した結果、放射線照射により遊離基を発生する活性剤と、この活性剤の作用により可視的な色変化を示す電子供与性有機化合物との組み合わせを用いると放射線照射線量に応じて顕著な色変化を示す現象を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は放射線照射により遊離基を発生する活性剤と、この遊離基の作用により可視的な色変化を示す電子供与性有機化合物とを含むことを特徴とする放射線検知組成物、および該組成物を含む層を支持体上に設けることを特徴とする放射線線量測定用シートを提供するものである。

まず本発明の放射線検知組成物の構成について説明する。

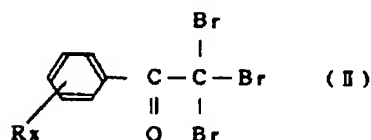
本発明の組成物に用いられる活性剤としてはハロゲン元素を含む化合物が好ましく、その代表的な具体例としては、例えば一般式(I)



(式中、Rはアリル、アルキル、アラルキル、ア

ロイル、アルケニル基、ハロゲン、水素を示し、Xはハロゲンを示す)で表わされる化合物、例えば四臭化炭素、四塩化炭素、ヘキサクロルエタン、ペンタプロモエタン、p-ニトロベンゾトリプロמיד、プロモトリクロロメタン、ヘキサプロモエタン、ベンゾトリクロライド、ヨードホルム、テトラクロロテトラヒドロナフタレン、クロラル、プロマル、1,1,1-トリプロモ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,2,2-テトラプロモエタン、2,2,2-トリプロモエタノール、トリクロロアセトアミド、1,1,1-トリクロロジメチル-2-プロパノール、 α, α, α -トリクロロトルエンなどをあげることができる。

別の活性剤としては、一般式(II)



(式中R_xは1個~5個のベンゼン環上の置換基を表わし、かかる置換基の具体例としては、例え

ばニトロ基、ハロゲン基、アルキル基、ハロアルキル基、アセチル基、ハロアセチル基、アルカリル基、アルコキシ基などをあげることができ、また全ての置換基が同じものである必要はない)で示される化合物をあげることができ、かかる化合物の具体例としては、o-ニトロ- α, α, α -トリプロムアセトフェノン、m-ニトロ- α, α, α -トリプロムアセトフェノン、p-ニトロ- α, α, α -トリプロムアセトフェノン、 α, α, α -トリプロムアセトフェノン、 α, α, α -m-テトラプロムアセトフェノン、 α, α, α -トリプロム-3,4-ジクロルアセトフェノン、 α, α, α -p-テトラプロムアセトフェノン、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$, α' -ヘキサプロム-p-ジアセチルベンゼンなどをあげることができる。

更に別の活性剤としては、一般式(III)



(式中、Rはアルキル基、アリル基、置換基を有するアリル基を示し、Xはハロゲンを示す)で表わされる化合物をあげることができ、そのような

化合物の具体例としては、2,4-ジニトロベンゼン
スルフェニルクロライド、o-ニトロベンゼン
スルフェニルクロライドをあげることができる。

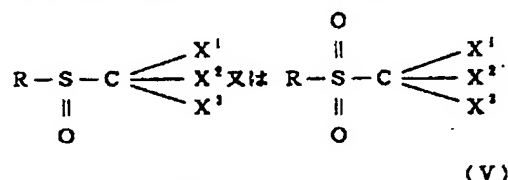
更に別の活性剤としては、一般式(IV)



(式中、Aは異節環状化合物残基で置換されてい
てもよく、 R^1 、 R^2 および R^3 は独立に水素、塩
素、臭素などから選ばれた基を示すか、少なくと
も全部が同時に水素であることは無い)で表わさ
れる化合物をあげることができ、かかる化合物の
具体例としては ω, ω, ω -トリブロムキナルジ
ン、 ω, ω -ジブロムキナルジン、2- ω, ω, ω -
トリブロム-メチル-4-メチルキノリン、
 ω, ω -ジクロロメチル-キノリン、 ω -ブロム
レビジン、2- ω -ブロムメチル-イソキノリ
ン、4- ω, ω, ω -トリブロムメチルピリミジ
ン、4-フェニル-6- ω, ω, ω -トリブロム
メチルピリミジン、2- ω, ω, ω -トリクロロメ

チル-6-ニトロ-ベンゾチアゾール、1-フェ
ニル-3- ω, ω, ω -トリクロロメチルピラゾ
ール、 ω, ω, ω -トリブロムレビジンブロムメチレ
ート、 α - ω, ω -ジブロムメチル-4-クロロ
-ピリジン、1-メチル-2-(クロロメチル)-
ベンゾイミダゾール、2-5-ジトリブロムメチル
-3,4-ジブロムチオフェンなどをあげることが
できる。

更に別の活性剤としては、一般式(V)



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に水素、
塩素、臭素から選ばれた基であるか、全部が同時
に水素であることは無く、Rは置換又は未置換の
アリール、ヘテロ残基を示す)で表わされる化合
物をあげることができ、かかる化合物の具体例と
してはヘキサブromoジメチルスルフォキサイド、

ペンタブromoジメチルスルフォキサイド、ヘキサ
ブromoジメチルスルフォン、トリクロロメチル
フェニルスルフォン、トリブromoメチルフェニル
スルフォン、トリクロロメチル-p-クロロフェ
ニルスルフォン、トリブromoメチル-p-ニト
ロフェニルスルフォン、2-トリクロロメチル
ベンゾチアゾールスルフォン、4,6-ジメチルピ
リジン-2-トリブromoメチルスルフォン、テト
ラブromoジメチルスルフォン、2,4-ジクロロ
フェニルトリクロロメチルスルフォン、2-メ
チル-4-クロロフェニルトリクロロメチルス
ルフォン、2,5-ジメチル-4-クロロフェニル
トリクロロメチルスルフォン、2-4-ジクロロ
フェニルトリブromoメチルスルフォンなどをあ
げることができる。

本発明で使用される電子供与性有機化合物は通
常無色または淡色で、遊離基の作用で発色する性
質を有する。代表的な化合物としてはトリフェニ
ルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチア
ジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミ

ン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクト
ン類、インドリン類、トリアリールメタン類、ア
ザフタリド類等であり、これらの化合物の同種ま
たは異種のものを2つ以上組み合わせて使用して
もよい。次に具体例を示すと、クリスタルパイオ
レットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、
ミヒラズヒドロール、3-ジエチルアミノ-7
-クロロフルオラン、3-メチルアミノ-6-ク
ロロフルオラン、3-ジメチルアミノ- α -ベン
ゾフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-アミノ
フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-
ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラ
ン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロ
ロフルオラン、3-N-メチル-N-n-プロピ
ルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラ
ン、3-N-エチル-N-イソペンチルアミノ-
6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロ
リジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
N-(2,3-ジクロロフェニル)-ロイコオーラ
ミン、N-ベンゾイルオーラミン、N-フェニル

特開昭63-214680(4)

オーラミン、ローダミンBラクトム、ローダミンBラクトン、2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3,3'-ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、ベンゾイルロイコメチレンブルー、3,7-ビス(ジメチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-ピリジノベンゾイル)フェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-ビス(4',4'-ジメチルアミノフェニル)メチルアミノベンゾイル)フェノチアジン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-フルオロフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メトキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)

(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)(4-ジベンジルアミノフェニル)メタン、ビス[4-ジ(p-トリル)アミノ-2-メチルフェニル]フェニルメタン、1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3,5-ジ-p-トリル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3,5-ビス(p-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-スチリル-5-フェニル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-メトキシスチリル)-5-(p-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノスチリル)-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリンなどがある。

本発明の組成物において活性剤と電子供与性有機化合物の使用割合は活性剤1重量部に対し、電

子供と性有機化合物が0.01~1000重量部、好ましくは0.1~100重量部である。

次に本発明の放射線検知組成物を用いた放射線線量測定用シートについて説明する。

本発明でいう放射線線量測定用シートは、前記構成よりなる放射線検知組成物を被膜形成性のある適当な高分子バインダーと共に溶媒に溶解し、支持体上に塗布することにより得ることができる。かかる高分子バインダーとしては、例えばエチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩などのセルロース誘導体、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびこれらの共重合体等のアクリル樹脂、シリコーン、アルキッド、ポリアミド、線状ポリエステルのような塗料用樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、芳香族ポリエステルのような溶剤可溶性エンジニアリングプラスチック、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-

アクリル酸共重合体などの共重合体などがあり、又、溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエタン、クロルベンゼン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどが適用される。

これらの組成物を調整した塗液を用いて、従来公知の塗工方法によって塗工・乾燥すればよい。この際、必要に応じて本発明の効果を害しない程度で酸化防止剤、紫外線吸収剤、チタン白、アルミナなどの隠ぺい剤、シリカ粉末などの増粘剤、染料、顔料などの色調調整剤等を塗液に配合することができる。

また、支持体としては紙、プラスチックフィルム、金属フィルム、金属フィルムを貼り合わせた紙またはプラスチックフィルム、金属あるいは金

特開昭63-214680(5)

属酸化物、金属硫化物などを真空蒸着、スパッタ蒸着させた紙またはプラスチックフィルム、ガラス板、金属板など任意のものを使用することができる。

また、本発明の放射線線量測定用シートにおいて接着層を設けることによって、該測定用シートはラベル等として簡便に使用することができる。ここで接着層としては、例えば粘着剤層（通常セパレータを表面に貼着する）や再湿接着剤層などが適用される。なお、接着層は支持体側、放射線検知組成物を含む層の側、のどちら側に設けても良い。

< 作 用 >

本発明による放射線検知組成物は、例えば ^{60}Co から放射される γ 線あるいは工業用電子線照射装置から放射される電子線などの放射線によって鮮明な色の変化を示す。この場合、本発明の放射線検知組成物は放射線の照射線量に応じて無色または淡色から鮮明な色調への色変化をおこすものであり、これにより色の変化による放射線

の照射線量の測定を可能にしたものである。

< 実施例 >

次に本発明を実施例によって説明する。これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例中の部は重量部である。

実施例 1

3-N-エチル-N-イソペンチルアミノ-6-メチル	
-7-アニリノフルオラン	7 部
トリプロモメチルスルホン	3 部
飽和ポリエステル	10 部
トルエン	70 部
2-ブタノン	30 部

上記の組成にて攪拌溶解してえた溶液をポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が5 g/㎡になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

実施例 2

ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)	
フェニルメタン	8 部
テトラプロモジメチルスルホン	2 部

ポリカーボネート	10 部
塩化メチレン	60 部
クロルベンゼン	40 部

上記の組成にて攪拌溶解してえた溶液を、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が4 g/㎡になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

実施例 3

ベンゾイルロイコメチレンブルー	5 部
トリプロモメチルスルホン	5 部
ポリビニルブチラール	15 部
トルエン	50 部
エチルアルコール	50 部

上記の組成にて攪拌溶解してえた溶液を、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が6 g/㎡になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

実施例 4

3-ジエチルアミノ- α -ベンゾフルオラン	4 部
トリクロロメチルフェニルスルホン	6 部

メタクリル酸-n-ブチル-メタクリル酸メチル	
共重合体	20 部
トルエン	40 部
2-ブタノン	40 部

上記の配合にて攪拌溶解してえた溶液を、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が5 g/㎡になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

以上の実施例1～4にて得られた放射線線量測定用シートを、加速電圧175KVの電子線照射装置により電子線を照射し、照射線量と色の関係を検討した。電子線の照射線量はCTAフィルム線量計で測定し、色差は照射線量0の時の色を基準にしてLAB座標系で計算した。その結果を表1に示す。

特開昭63-214680(6)

表 1

サンプル 照射線量	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
	色相	色差	色相	色差	色相	色差	色相	色差
0 (3F)	無色	0	無色	0	無色	0	無色	0
0.5×10 ⁶	淡灰色	3.0	淡緑	5.3	—	—	淡赤色	9.0
1	・	4.8	・	10.8	淡青色	3.1	・	17.0
1.5	—	—	—	—	—	—	・	24.8
2	灰色	9.0	・	23.0	・	5.9	赤色	35.6
3	・	12.5	緑	33.6	・	9.0	・	52.5
4	—	—	・	41.3	・	11.1	濃赤色	69.8
5	濃灰色	23.0	・	55.8	・	13.1	・	81.7
6	—	—	濃緑	65.3	—	—	—	—
8	・	40.0	・	76.5	—	—	—	—
10	・	49.6	—	—	青色	26.5	—	—
15	黒	71.3	—	—	—	—	—	—
20	・	82.0	—	—	濃青色	52.8	—	—
30	・	—	—	—	・	76.3	—	—

表1の結果から明らかなように本発明に係る放射線感受性組成物は、照射前は無色であるが、照射線量が増すに従ってその色相が変化する。そして照射線量0の試料との色差は照射線量に比例して増加する。従って、照射線量と色の変化の標準を作成しておくことにより、照射線量を熟練技術がなくても容易に測定することができた。

<発明の効果>

本発明の放射線検知組成物およびそれを用いた放射線量測定用シートは放射線照射線量に応じた色変化を生じるので、あらかじめ放射線の照射線量と色の変化の標準を作成しておくことにより、特に熟練技術および特別の装置を必要とすることなく極めて容易に放射線照射線量を測定できるものである。また、分光光度計、色差計、反射濃度計などを用いて色の分析を行えば、更に精度よく放射線の照射線量を測定することができる。

特許出願人

株式会社 巴川製紙所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成6年(1994)4月5日

【公開番号】特開昭63-214680

【公開日】昭和63年(1988)9月7日

【年通号数】公開特許公報63-2147

【出願番号】特願昭62-47600

【国際特許分類第5版】

G01T 1/04 7204-2G

C09D 7/12 PSL 7211-4J

手続補正書

平成 5年 6月25日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 47600号

2. 発明の名称

放射線検知組成物および放射線線量測定用シート

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒104 東京都中央区京橋一丁目5番15号

株式会社 邑川製紙所

代表者 井 正 賢 雄

電 話 3272-4111 (大代表)

4. 補正命令の日付

自 発 補 正

5. 補正により増加する発明の数

な し

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の第2頁17行の「 $\lambda = 280 \text{ nm}$ 」の前に「。」を挿入する。

(2) 同第14頁11行の「調整」を「調製」に訂正する。